

File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200478

(c) 2004 Thomson Derwent

***File 351: For more current information, include File 331 in your search.**

Enter HELP NEWS 331 for details.

Set	Items	Description
-----	-------	-------------

---	-----	-----
-----	-------	-------

? S PN=SU 1177297

S1	1	AN,PN=SU 1177297
----	---	------------------

? T 1/3,AB/1

1/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004577505

WPI Acc No: 1986-080849/*198612*

XRAM Acc No: C86-034689

**Prepn. of aminoethyl-aziridine - by sulpho-esterification of
beta-aminoethyl ethanolamine and subsequent treatment with aq. alkali
soln.**

Patent Assignee: AS BASH BR CHEM INS (ABAS-R); TOPCHIEV PETROCHEM SYNTH
(TOPE)

Inventor: BOKSHA L F; GEMBITSKII P A; TOLSTIKOV G A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 1177297	A	19850907	SU 3558086	A	19830228	198612 B

Priority Applications (No Type Date): SU 3558086 A 19830228

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 1177297	A		5		

Abstract (Basic): SU 1177297 A

1-(2-aminoethyl)aziridine of formula (I) is prepd. by
sulpho-esterifying beta-aminoethyl-ethanol-amine (II) and treatment of
obtd. sulphoester with aq. alkali soln. Sulphoesterification is
conducted at molar ratio of (II) and H2SO4 of 1:(2-2.5) and and prod.
is added at 0-10 deg.C to 50-55% aq. soln. of Salt of beta-aminoethyl-
ethanolamine is then subjected to cyclisation with 50-55% aq. soln. of
NaOH, at 140-160 deg. C, at rate equal to rate of distn. of prod. (I).

Tests show that yield of (I) is increased by using proposed
method, to 70-80%.

USE/ADVANTAGE - (I) is used as intermediate in synthesis of
polyethyleneimine. Increased yield, simplified technology and improved
work safety conditions. Bul.33/7.9.85

Dwg.0/0

THIS PAGE BLANK (USPTO)



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1177297** **A**

(51) C 07 D 203/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3558086/23-04

(22) 28.02.83

(56) 07.09.85. Бюл. № 33

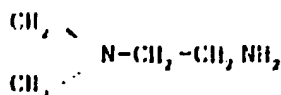
(72) В.А.Генбидный, Г.А.Толстикон,
Л.Ф.Бокша, Д.С.Жук, У.М.Джемилев,
С.С.Шаванов, Е.В.Шурунов и В.П.Крино-
ногов

(71) Институт химии Башкирского
филиала АН СССР и Институт нефтех-
мического синтеза им. А.В.Топчиева

(53) 547.74.07(088.8)

(56) Jones G.D., Langsjoen A.,
Neumann M., Neumann M., Neumann C,
Lomlefer J. The polymerization of
ethylenimine. J. Org. Chem., 1944,
v. 9, № 2, p. 125-147.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-(2-АМИ-
НОЭТИЛ)АМИНОЭТАНА формулы

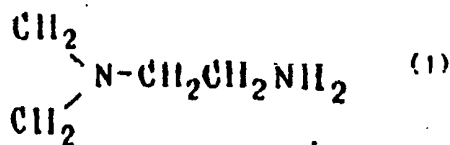


сульфотерификацией β -аминоэтилэ-
таноламина с последующей обработкой
полученного сульфоксида β -амино-
этилэтанолamina подкислительным
раствором, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода
целевого продукта, упрощения техно-
логии и повышения безопасности про-
цесса, сульфотерификацию ведут при
мольном соотношении β -аминоэтил-
этанолamina и серной кислоты равном
1:(2-2,5) с последующим прибавлени-
ем при 0-10°C полученного сульфокси-
да к 50-55%-ному водному едкому
калии и циклизацией карбеной соли
 β -аминоэтилэтанолamina 50-55%-ным
водным едким натром при 140-160°C
со скоростью, равной скорости отгон-
ки целевого продукта.

09 **SU** (11) **1177297** **A**

BEST AVAILABLE COPY

Изобретение относится к способам получения 1-(2-аминотил)азиридина (димера этиленовина) формула



который является промежуточным продуктом для синтеза полиэтиленовина.

Цель изобретения - повышение выхода 1-(2-аминотил)азиридина, упрощение технологии его получения и повышение безопасности процесса.

Пример 1. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 5000 мл, снабженную термометром и капельной воронкой, помещают 1000 г (9,6 моль) β-аминоэтилтанолamina (АЭТА), охлаждают до 0°C и при этой температуре в течение 6 ч приквашивают 1455 г 65%-ной серной кислоты (946 г (9,6 моль) или 526 мл концентрированной серной кислоты и 500 мл воды). После полного прибавления серной кислоты реакционную смесь нагревают постепенно до 150-170°C, одновременно отгоняя воду и вакууме подоструйного насоса, а в конце отгонки подтягивают масляным насосом 1 ч и получают 1525 г (86,4%) сульфозфира, который затвердевает и не выпадает из колбы. Соотношение H_2SO_4 : АЭТА = 1:1.

Полученный сульфозфир АЭТА порциями по 360 г (2 моль) растворяют при охлаждении в 360 мл 50%-ного раствора едкого кали, выпавшую соль сульфата и гидросульфата калия центрифугируют, а маточный раствор калиевой соли сульфозфира АЭТА берут для циклизации.

В трехгорлую колбу емкостью 1000 мл, снабженную термометром, газопроводящей трубкой и капельной воронкой, загружают 1000 г 50%-ного раствора едкого натра, нагревают до 140-150°C и при этой температуре пропускают водяной пар и одновременно приквашивают 500 мл маточного раствора калиевой соли, скорость отгонки дистилята регулируется скоростью приквашивания маточного раствора калиевой соли сульфозфира. Температура отгонки дистилята 100-120°C. Таким образом, обрабатывают весь сульфозфир и получают 2,5 л дистилята.

Полученный дистилят насыщают твердым едким натром, но верхнего

слоя так и не получают. Продукт остается в кубе, верхний слой которого с водяным паром не гонится. Этот верхний слой отделяют, сушат бензолом и анализируют. Получают 750 г густого полимерного продукта.

Пример 2. В четырехгорлую колбу емкостью 5000 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, загружают 1155 г (11,1 моль) АЭТА, охлаждают до 0°C и при этой температуре в течение 6-8 ч приквашивают 2483 г 65%-ного раствора серной кислоты (1633 г (16,65 моль) или 882 мл конц. H_2SO_4 и 850 мл воды). Затем из реакционной массы отгоняют воду и вакууме масляного насоса и температуре бани 160-170°C, остаток - густую горячую массу сульфозфира АЭТА, выпаривают на противень и получают 2000 г (почти количественный выход), который затвердевает. Соотношение H_2SO_4 : АЭТА = 1,5:1.

460 г сульфозфира АЭТА порциями при перемешивании и охлаждении добавляют к 500 г 50%-ного раствора KOH, выпавший K_2SO_4 отделяют на центрифуге, маточный раствор калиевой соли сульфозфира АЭТА используют для циклизации. Таким образом, переводят весь сульфозфир и получают 2000 мл маточного раствора калиевой соли сульфозфира.

В трехгорлую колбу емкостью 2000 мл, снабженную газопроводящей трубкой, термометром, капельной воронкой и нисходящим холодильником, загружают 50%-ный раствор NaOH (1500 г NaOH и 1500 мл воды), нагревают баню до 140-150°C и при этой температуре пропускают водяной пар, одновременно ведут приквашивание маточного раствора калиевой соли сульфозфира АЭТА с такой скоростью, с какой идет отгонка дистилята. Получают 2000 мл дистилята с температурой отгонки 100-120°C при температуре бани 155-160°C.

Полученный дистилят насыщают при охлаждении твердым едким натром, выпавший водяной слой отделяют от аминного верхнего слоя, аминный слой сушат твердым едким натром, охлаждают до -10°C, отфильтровывают выпавший гидрат пиперазина, остаток перегоняют и получают 96 г (10% в

В реакторную смесь добавляют порции каменной соли (2000 г), снабженной обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака (гидроксида) и при охлаждении излом приливают в течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приливания раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду в вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтигивают в вакууме масляного насоса при температуре бани 170-180°C. Горючий сульфид (460 г) выливают на противень из нержавеющей стали, охлаждают, раскалывают на куски и хранят до использования в запаянных банках. Соотношение $H_2SO_4 : AUA = 1,6:1$.

460 г сульфида AUA добавляют порциями при перемешивании и охлаждении к 1 : 50%-ного раствора KOH. Внутренний раствор центрифугируют от осадка сульфата калия, маточный раствор используют для циклизации.

В трехгорнюю колбу емкостью 2000 мл, снабженную газоподводящей трубкой, капельной воронкой, термометром, погруженным в жидкость, помещают 1 л 50%-ного раствора NaOH, нагревают до 150°C и затем пропускают водной пар и прикапывают раствор каменной соли сульфидом. Скорость прикапывания устанавливают равной скорости отгонки так, чтобы масса раствора в колбе сохранялась постоянный. При этом получают 580 мл дистиллата с температурой отгонки 110-120°C.

К охлажденному дистиллату при охлаждении излом и водой и перемешивании добавляют твердую щелочь до насыщения, отделяют образовавшийся аммиачный слой, сушат твердой щелочью, охлаждают до 4°C, выливают из термостата-гидратификатора (25 г или 22%), к фильтру добавляют снова твердую щелочь, охлаждают. Если осадок при охлаждении до (-4) - (-10)°C больше не выпадает, то фильтрат переносят в перегонную колбу и в вакууме масляного насоса перегоняют, получают 38,0 г (23,0%) димера этиленмина с

В реакторную смесь добавляют порции каменной соли (2000 г), снабженной обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром, загружают 230 г (11,92 моль) перетищенного аммиака (гидроксида) и при охлаждении излом приливают в течение 4 ч 1 кг 40%-ного водного раствора серной кислоты (3,06 моль). После полного приливания раствора серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду в вакууме подоструйного насоса, остаток воды подтигивают в вакууме масляного насоса при температуре бани 170-180°C и течение 2-3 ч до полного удаления воды, выдвигаются в процессе этерификации. Полученную прозрачную жидкость выливают в горючий виде на металлический противень, где она постепенно кристаллизуется в продукт с т. пл. 125 - 130°C. Выход 250 г. Соотношение $H_2SO_4 : AUA = 2:1$.

В стакан с магнитной мешалкой заливают 50%-ный раствор KOH (200 г KOH + 200 мл H_2O) и добавляют небольшими порциями при охлаждении сульфид AUA. Реакционную смесь центрифугируют от образовавшегося осадка сульфата и гидросульфата калия. Полученный осадок дважды промывают небольшим количеством воды. Соединенные фильтраты добавляют по каплям в кипящий 50%-ный раствор подшай суженого калия. При этом скорость прибавления устанавливается равной скорости отгонки водного раствора димера этиленмина. Получают 400 мл дистиллата, содержащего 10% димера этиленмина. Выход димера этиленмина составляет 40% на сухой продукт, а на выделенный 26%.

Пример 5. В четырехгорнюю колбу емкостью 5000 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, загружают 1280 г (12,1 моль) AUA, охлаждают до 0°C и при этой температуре прикапывают в течение 8 ч 4198 г 65%-ного раствора серной кислоты (2690 г (27,45 моль) или 1662 мл конц. H_2SO_4 + 1548 мл H_2O), температуре реакционной смеси 50°C, а температура бани 0°C. Времени прикапывания 4-6 ч, затем воду отгоняют в вакууме подоструйного насоса, остаток - на масляной бане при температуре бани 160-180°C. Горючий густой сульфид AUA выливают на противень, получают

полученный сульфатфтор разделяют на восемь частей, растворяют каждую часть при охлаждении в 500 мл 50%-го раствора KOH, вымывшую соль отделяют центрифугированием, маточные растворы каменной соли сульфата АУФА соединяют и получают 3 л, который далее используют для циклизации.

В трехгорную колбу емкостью 3 л, снабженную газоподводящей трубкой, термометром, капельной воронкой, и шнековым холодильником, загружают 3 л 50%-ного раствора NaOH (1500 г NaOH + 1500 мл воды), нагревают до 140–150°C, при этой температуре пропускают водяной пар и одновременно прикапывают 1 л маточного раствора каменной соли сульфата АУФА и отбирают 1 л дистиллята с т. кип. 115–122°C.

Аналогичную загрузку NaOH повторяют три раза. Из всего (3 л) маточного раствора каменной соли сульфата после циклизации NaOH получают 3 л дистиллята (с каждой порции по 1 л) димера этиленмина с концентрацией 15%. Выход на водяной раствор составляет 43,5%. Полученный дистиллят насыщают твердой NaOH при охлаждении, отделяют осевший аминный слой, сушат твердой NaOH, охлаждают до -4°C, отделяют вышедший гидрат минералов (260 г), маточник перегоняют и получают 300 г (30%) димера этиленмина с т. кип. 48–50°C/40 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4560$.

Пример 6. В четырехгорную колбу емкостью 5000 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, загружают 1000 г (9,6 моль) АУФА и при охлаждении (ацетон – углекислота) до (-10) – (-20)°C прикапывают и течение 6 ч, 3618 г 65%-ного раствора серной кислоты [2352 г (24 моль) конц. H_2SO_4 или 1278 мл + 1266 мл воды]. После полного прибавления серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду и вакуумом подоструюго насоса при температуре бани 170°C, остаток воды и H_2SO_4 отгоняют и вакуумом всасывающего насоса при температуре бани 200°C. Остаток – гус-

темь из сульфата АУФА, вымывают тарелки на маточном растворе (3 л), который при стоянии затвердевает. Полученный сульфатфтор делят на восемь частей (каждая часть 360 г).

Соотношение H_2SO_4 : АУФА = 2,5:1. 360 г (2 моль) сульфата АУФА прибавляют при охлаждении и перемешивании к 360 г 50%-ного раствора KOH [180 г (3,2 моль) KOH + 180 мл воды]. Густой раствор каменной соли сульфата АУФА центрифугируют от осадка сульфата калия, маточный раствор каменной соли сульфата АУФА используют для циклизации.

Получают из всего сульфата 2 л маточного раствора каменной соли сульфата АУФА темного цвета.

В трехгорную колбу емкостью 2000 мл, снабженную газоподводящей трубкой, капельной воронкой, термометром и шнековым холодильником, помещают 50%-ный раствор NaOH [1500 г NaOH (37,5 моль) + 1500 мл воды], нагревают до 150–160°C и при этой температуре прикапывают 500 – 600 мл маточного раствора каменной соли сульфата, полученного из двух порций, и одновременно пропускают водяной пар. Скорость прикапывания устанавливают равной скорости отгонки так, чтобы масса раствора в колбе сохранялась постоянной. При этом собирают 1000–1500 мл дистиллята при температуре отгонки 108–118°C. Всего из четырех двойных порций собирают 4000 мл дистиллята димера этиленмина с концентрацией 15–22% (в водном растворе содержится около 600 г димера этиленмина или 70%-ный выход на водяной раствор).

В термостойкую 3-литровую плоскодонную колбу помещают 1000–1500 мл, полученного дистиллята и при охлаждении льдом и водой прибавляют порциями твердый едкий натр до насыщения. Вышедший верхний аминный слой отделивают, получают 170–190 г (с четырех порций получают 700–800 г). Водный щелочной раствор используют для следующей циклизации сульфата. Объединенный аминный слой подсушивают твердой щелочью и ставят в холодильник на ночь. На следующий день вышедший гидрат минералов и воду отделивают, получают 100–150 г гидрата минералов и 100 г воды.

Верхний аммиачный слой очень подсушен, имеет твердую консистенцию и ставит в холодильник (два-три раза повторяет эту операцию), сухой аммиачный слой перегоняют в вакууме масляного насоса при 60-70°C/80-90 мм рт.ст. и получают 330 г (40% в расчете на АУДА).

П р и м е р 7. В четырехгорную колбу емкостью 5000 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, загружают 1000 г (9,6 моль) АУДА и при охлаждении (ацетон - углекислота) при -10°C прикапывают в течение 6 ч 3618 г 65%-ной серной кислоты. После полного прибавления серной кислоты из реакционной смеси отгоняют воду в вакууме водоструйного насоса при температуре бани 170-180°C, остатки воды подтягивают масляным насосом при температуре бани 180-200°C. Остаток - густую массу сульфозифира АУДА, выгружают на противень (3 кг), делят на восемь частей (каждая часть 360 г). Соотношение H_2SO_4 : АУДА = 2,5:1.

360 г (2 моль) сульфозифира АУДА прибавляют при охлаждении и переме-

шивают к 360 г 50% раствора KOH [180 г (1,2 моль) KOH + 180 мл H_2O]. Мутный раствор каменной соли сульфозифира АУДА центрифугируют от осадка сульфата калия, осадок промывают 2х100 мл воды, маточный раствор каменной соли сульфозифира АУДА и промывные воды соединяют и испаряют для кристаллизации.

Получают из всего сульфозифира 1 л маточного раствора каменной соли сульфозифира АУДА темного цвета.

В трехгорную колбу емкостью 3 л, снабженную капельной воронкой, термометром, гичоподводящей трубкой и нисходящим холодильником, загружают 1 кг 50%-ного раствора NaOH, нагревают до 150-160°C и при этой температуре пропускают водяной пар, одновременно прикапывают 500-600 мл маточного раствора каменной соли сульфозифира АУДА. При этом собирают 1000 мл дистиллята при температуре отгонки 108-122°C. Всего собирают 6000 мл дистиллята димера этиленмина с концентрацией 14%. В этом водном растворе содержится 770 г или 80% молекул димера этиленмина.

Составитель В.Терешин

Редактор Н.Яцони

Техред С.Мигунова

Корректор О.Тигор

Заказ 5462/22

Тираж 184

Подписное

ВНИИИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113015, Москва, Ж-15, Раушская наб., д. 4/5

Финанс ИИИ "Извест", г. Ужгород, ул. Просвещения, 4

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY